

.2154

Acc No: 1984-257695/198442

Adhesive foil for detachable adhesive bonding - contg. thermoplastic elastomer esp. polystyrene-polybutadiene block copolymer and tackifying resin esp. colophony deriv.

Patent Assignee: BEIERSDORF AG (BEIE)

Inventor: FRANZEN K; ZIMMERMANN D

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3331016	A	19841011	DE 3331016	A	19830827	198442 B
DE 3331016	C	19920716	DE 3331016	A	19830827	199229

Priority Applications (No Type Date): DE 83U10032 U 19830406

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3331016	A		7		
DE 3331016	C		3	C09J-005/00	

Abstract (Basic): DE 3331016 A

The foil consists of (A) thermoplastic elastomer and (B) tackifying resin. The adhesive foil has high elasticity and low plasticity. Adhesion is lower than cohesion. The adhesive properties vanish on extending the foil. The ratio of peeling off strength to breaking load is 1:2 or more and an adhesive bond can be detached by pulling at the adhesive foil in the direction of the adhesive plane.

The thermoplastic elastomer can be a styrene-butadiene block polymer and the tackifying resin a colophony deriv. The foil can contain anti-oxidants, uv.-stabilisers, dyes, fillers and/or other auxiliaries.

USE/ADVANTAGE - The adhesive foil is useful for the detachable bonding of 2 joint pts., at least one of which is rigid, e.g. information tables on show-windows, pictures or mirrors on walls, exhibition materials on partitions. The joined surfaces remain undamaged on sepn..

O/O

Abstract (Equivalent): DE 3331016 C

Adhesive film (I), for use in repeatedly detachable adhesive bonding, is based on (a) thermoplastic rubber and (b) tack-imparting resins.

Film (I) has high elasticity and low plasticity and the adhesion is lower than the cohesion and the adhesive power mostly disappears on stretching the film. The ratio of withdrawal force to tear force is 1:2 or greater. A bond produced with film (I) can be detached by pulling on film (I) in the direction of the adhesion plane.

Pref. the material of film (I) is adjusted so that it is self-adhesive or is heat-activatable. Pref. rubber (a) is a styrene-butadiene block polymer and resin (b) is a colophonium deriv.

ADVANTAGE - After a particular time, the cemented materials can be sepd. without special expense or damage.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

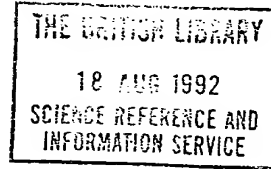


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 33 31 016 C 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 09 J 5/00
C 09 J 7/00

⑳ Aktenzeichen: P 33 31 016.5-43
㉒ Anmeldetag: 27. 8. 83
㉔ Offenlegungstag: 11. 10. 84
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 7. 92



DE 3331016 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉑ Innere Priorität: ㉒ ㉓ ㉔
06.04.83 DE 83 10 032.6

㉗ Patentinhaber:
Beiersdorf AG, 2000 Hamburg, DE

㉚ Erfinder:
Zimmermann, Dieter, 2155 Jork-Borstel, DE; Franzen,
Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 2000 Hamburg, DE

㉞ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 28 44 958 A1

㉠ Verwendung einer Klebfolie für wiederlösbare Klebbindungen

DE 3331016 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Verwendung einer Klebfolie für wiederlösbare Klebbindungen, insbesondere von zwei Füge teilen, von denen zumindest eines starr ist.

- 5 Während üblicherweise in der Verklebungstechnik Füge teile fest verbunden werden und ein späteres Trennen weder beabsichtigt noch gewünscht wird, gibt es doch Klebverbunde, die vom Einsatzbereich her nach einer bestimmten Zeit wieder getrennt werden müssen.

- 10 Selbstklebende Bänder, Folien oder Etiketten lassen sich von festen Untergründen unter Schälbelastung leicht entfernen. So ist es z. B. für Pflaster und dergleichen bekannt (vgl. US-PS 43 35 026), einen biegsamen Träger mit einem Kleber zu beschichten, der Elastomer-Anteile enthält, womit eine Verletzung der Haut beim Abziehen vermieden werden soll.

- 15 Schwierig wird es, wenn auf starren festen Untergründen starre feste Materialien verklebt werden. In einigen Fällen mag ein zerstörungsfreies Lösen durch Wärmeeinwirkung oder Quellen und Lösen des Klebstoffs in Lösungsmittel möglich sein. Der Aufwand ist aber sehr hoch, und die Gefahr der Beschädigung der verklebten Teile ist nicht auszuschließen.

- Aufgabe der Erfindung war es, ein Klebsystem zur Verfügung zu stellen, das es aufgrund spezieller Eigenschaften ermöglicht, belastungsfähige Klebverbunde von starren festen Füge teilen, z. B. Informationstafeln auf Schaufenster scheiben oder auf schichtstoffplattenverkleideten Wänden zu erstellen, die nach einer bestimmten Zeit ohne besonderen Aufwand und ohne Schädigung der verklebten Materialien sich trennen lassen.

- 20 Überraschenderweise läßt sich diese Aufgabe mit der Verwendung einer selbstklebenden oder wärmeaktivierbaren Klebfolie lösen, die auf Basis eines thermoplastischen Kautschuks und klebrigmachender Harze aufgebaut ist.

- Beim Verkleben von festen Materialien liefern derartige Systeme gute Binde festigkeiten und Standfestigkeiten. Voraussetzung für die Wiederlösbarkeit ist eine Klebfolie mit einer hohen Elastizität und einer geringen 25 Plastizität. Die Adhäsion muß geringer als die Kohäsion sein, und das Haftvermögen (Selbstklebe-Effekt) muß beim Dehnen der Klebfolie weitgehend verschwinden. Zur Trennung des Verbundes läßt sich die Klebfolie dann mit der Zugrichtung in der Ebene der Verklebung aus der Klebfuge herausziehen, was durch die durch starke Dehnung bewirkte Dickenabnahme begünstigt wird. Die Abzugskraft, die sich aus der Summe der Kräfte für die Verformung (Elastizität und Plastizität) und für die Schälung (Abschälung der Klebfolie zusammensetzt, ist relativ niedrig. Weitere Hilfsmittel sind nicht erforderlich. Bei dieser Lösetechnik — vergleichbar mit dem 30 Öffnen eines Reißverschlusses — bleiben die verklebten Teile unbeeinflußt.

Als thermoplastischer Kautschuk des Erfindungsgedankens lassen sich z. B. Styrol-butadien-Blockpolymere oder Styrol-isopren-Blockpolymere verwenden.

- 35 Als klebrigmachende Harze eignen sich z. B. Natur- und Syntheseharze, wie z. B. hydrierte, disproportionierte, dimerisierte Colophonium-Abkömmlinge, die verestert oder als freie Säuren vorliegen können, Terpen- und Terpenphenolharze, synthetische Kohlenwasserstoff-Harze, um nur einige zu nennen.

Weiterhin können dem Elastomer-Harz-System Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe und andere übliche Hilfsmittel — wie dem Klebstoff-Fachmann bekannt — zugefügt werden.

- 40 Die Elastomerkomponente gibt dem System ohne Vulkanisation die notwendige Gummielastizität und Kohäsion, während das Harz vorrangig für die Adhäsion auf den verschiedenen Untergründen verantwortlich ist. Die Kombination erfolgt nach dem bekannten Stand der Technik.

- Die aufgeführten Rohstoffe können in einem Lösungsmittel z. B. Benzin gelöst und als hochprozentige Lösung mit einem Streichraker auf Trennpapier oder Trennfolie gestrichen und in einem Trockenkanal getrocknet werden. Dieses Material kann zu Rollen geschnitten werden. Einfacher ist die Fertigung, wenn die Rohstoff-Mischung 45 heiß geknetet und bei 120—160°C auf Trennpapier extrudiert wird.

Der Verklebungsvorgang und die Prüfung der Verbundfestigkeiten erfolgt nach der in der Klebstofftechnik üblichen Praxis, wobei vorteilhaft alle Arten von starren Füge teilen miteinander verklebt werden können, wie Informationstafeln auf Schaufenster scheiben, Bilder oder Spiegel an Wänden oder Scheiben, Ausstellungsmaterial an Standwänden oder Gerüsten, aber auch Papier, Pappe oder Fotos auf ausreichend starren Untergründen.

- 50 Daß die Klebfolien dicke für den Abzieheffekt eine entscheidende Bedeutung hat, zeigt folgende vereinfachte Überlegung. Zeigt eine bestimmte 0,6 mm dicke Klebstoff-Folie eine Abzugskraft von 20 N und eine Reißlast von 50 N und eine 1,2 mm Folie 30 und 100 N, läßt sich nach der Gleichung: Abzugskraft = Kraft für Verformung und Kraft für Schälung folgende Tabelle aufstellen:

	Dicke (mm)	Verformung (N/25 mm)	Schälung (N/25 mm)	Abzugskraft (N/25 mm)	Reißlast (N/25 mm)
55	1,2	20	10	30	100
60	0,6	10	10	20	50
	0,3	5	10	15	25
	0,15	2,5	10	12,5	12,5

- 65 Der Prinzip-Rechnung läßt sich entnehmen, daß der erfindungsgemäße Gedanke nur für die Verwendung von Folien ab bestimmter Dicke gilt, nicht aber für sehr dünne Folien, wo die Abzugskraft sich größenmäßig der Reißlast nähert. Allgemein — bei vergleichbarer Adhäsion und Kohäsion — wird die Klebfolie beim Abziehen reißen. Aus Sicherheitsgründen soll sich die Abzugskraft zur Reißlast wie 1 : 2 bis 1 : 3 verhalten. Noch höhere

Verhältniszahlen setzen noch dickere Folien voraus, wobei die obere Grenze von der Wirtschaftlichkeit gegeben wird.

Beispiel

10 kg Styrolbutadien-Blockpolymer-Kautschuk (Viskosität einer 25prozentigen Lösung in Toluol: ca 4 Pa · s),
10 kg Harz = hydriertes, mit Pentaerythrit verestertes Colophonium und
0,2 kg Antioxidants (Basis aromatisches Amin) werden zwei Stunden

bei ca. 150°C geknetet und bei 120—160°C zur 0,6 mm dicken, selbstklebenden Folie extrudiert und einseitig mit Trennpapier abgedeckt. Für die weiteren Versuche wurde das Material in 25 mm breite Rollen aufgeschnitten.

Reißlast: 50 N/25 mm
Dehnung: über 1200%

Stirnzugfestigkeit einer Aluminium/GFK-Verklebung (bei 80°C mit 10 bar verpreßt): 1 N/mm²

Zugscherfestigkeit (Bindefestigkeit) einer Aluminium/Aluminium-Verklebung

— bei RT mit 10 bar verpreßt: 4,4 N/mm²

— bei 80°C mit 10 bar verpreßt: 5,0 N/mm²

Eine Polymethacrylat-Platte auf Schichtstoffplatte verklebt (zum leichteren Abziehen läßt man einige Millimeter Klebfolie als Anfassers überstehen) und im erfindungsgemäßen Gedanken in der Verklebungsebene die Klebfolie abgezogen, ergibt eine Abzugskraft von: 20 N/25 mm, Dehnung: ca. 1000%, wobei eine beträchtliche Verminderung der Foliendicke von 0,6 auf 0,2 mm eintritt und dann die Folie kaum selbstklebend ist.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Klebfolie für wiederlösbare Klebbindungen auf Basis von

a) thermoplastischem Kautschuk und

b) klebrigmachenden Harzen, wobei die Klebfolie

c) hohe Elastizität und

d) geringe Plastizität aufweist und wobei

e) die Adhäsion geringer als die Kohäsion ist,

f) das Haftvermögen beim Dehnen der Folie weitgehend verschwindet,

g) das Verhältnis von Abzugskraft zu Reißlast 1 : 2 oder größer ist, und wobei

h) eine damit hergestellte Klebbindung durch Ziehen an der Klebfolie in Richtung der Verklebungsebene lösbar ist.

2. Verwendung einer Klebfolie nach Anspruch 1, worin die Masse selbstklebend eingestellt ist.

3. Verwendung einer Klebfolie nach Anspruch 1, wobei die Masse wärmeaktivierbar eingestellt ist.

4. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—3, zum wiederlösbaren Verkleben zweier Füge-teile, von denen zumindest eines starr ist.

5. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—4, enthaltend Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder andere übliche Hilfsmittel.

6. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—5, mit einer Dicke von 0,2 mm bis 0,6 mm.

7. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—6, enthaltend als thermoplastischen Kautschuk ein Styrol-Butadien-Blockpolymer und als klebrigmachendes Harz ein Colophonium-Derivat.

8. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—7, wobei sich die Abzugskraft zur Reißlast wie 1 : 2 bis 1 : 3 verhalten.

9. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1—8, wobei die Rohstoff-Mischung heiß geknetet und extrudiert ist.

DE 33 31 016 C2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

German
Patent Office

Patent Document
DE 33 31 016 C2

Int Cl:

C 09 J 5/00

C 09 J 7/00

File Number: P 33 31 016.5-43.
Application Date: 08/27/83
Date Laid Open: 10/11/84
Publication Date
Of the Patent Issue: 07/16/92

It is possible to veto this issued patent within 3 month after the publication that it has been issued

Internal Priority:

06.04.83

Patent Owner:

Beiersdorf AG, 2000 Hamburg, DE

Inventor:

Zimmermann, Dieter, 2155 Jork-Borstel, DE;
Franzen, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 2000 Hamburg, DE

Printout documents that have been considered in
order to judge whether this patent is viable:

DE 28 44 958 A1

Utilization of an adhesive film for detachable adhesive connections

Description

The invention is concerned with the utilization of an adhesive film that is meant for detachable and removable adhesive connections, specifically those of two components that need to be connected to each other, and with which at least one of the said components possesses a solid and stiff characteristic.

While it is common with the application of adhesive technology that two components that are to be connected with each other will be connected in a solid and lasting manner, and a later separation is neither considered nor desired, there are still adhesive connections that need to be separated from each other after a certain time duration due to the nature of their use application.

Self adhesive tapes, films or labels can be removed easily from solid surfaces by means of peeling loads. For example, it is known with adhesive bandages and similar objects (reference US Patent 43 35 026) to coat a carrier material that can be bent with an adhesive that contains elastomer components, and thus it should be avoided to injure the skin upon removal of said bandage.

It will become difficult in those cases in which solid and stiff materials will be attached by means of adhesion to solid, stiff surfaces. In some cases it might be possible to separate said adhesive connections without any destruction with the support of applied heat, or by means of swelling, and by dissolving the adhesive material with the support of solvents. However, a rather high involvement is associated herewith, and it is not possible to exclude any possible danger of damaging the components that are connected to each other by means of an adhesive material.

Thus, the scope of the invention was to make an adhesive system available that enables one, based on its specific characteristics, to create adhesive connections of solid and stiff components that can bear load applications, for example, information boards on display windows of shops or on wall coverings that are made of layered materials, and with which the said adhesive connections can be separated from said supporting substrates after a certain duration of time without any special effort and without causing any damages to the materials.

Surprisingly, that scope can be solved by means of utilizing a self adhesive or heat activated adhesive film that is constructed on the basis of a thermo plastic cautchouc and adhesion enhancing resins.

Systems of such a kind deliver a good adhesion strength and lasting adhesive connections after joining solid materials by means of adhesion. A pre-requisite for being able to remove such materials connected by means of adhesion is an adhesive film that possesses a high degree of elasticity and a low degree of plasticity. The adhesion needs to be lower than the cohesion, and the adhesive ability (self adhesive effect) needs to mostly disappear once the adhesive film is subject to a stretching process. In order to separate a connection made with such an adhesive film, said film can now be pulled out of the

adhesion gap by means of applying a pulling force in the direction of the plane of the adhesive connection. This detachment of the adhesive connection is supported by the reduction of the thickness of said film caused by the strong stretching effect. The removal force that is comprised of the sum of the forces needed for the deformation (elasticity and plasticity), and for the peeling (peeling of the adhesive film) is relatively low. Further aids are not required. With this removal technique – comparable to the opening of a zipper closure – the components that were attached to each other by means of adhesion will not be influenced.

Suitable as being thermo plastic cautchoucs following the central idea of the invention are, for example styrol butadiene block polymers, or styrol isoprene block polymers.

Suitable as adhesion enhancing resins are, for example, natural or synthetic resins such as hydrolyzed dis-proportionized, dimeryzed colophonium resins derivatives, for example, that can be present in an esterred manner or as free acids, terpen and terpen phenol resins, synthetic hydrogen carbon resins, in order to name only a few possibilities.

Furthermore, it is possible to add to the elastomer resin system anti oxidation agents, UV stabilizers, dyes, fillers, and other common additives – in the manner as they are known to an specialist in the adhesion technology.

The elastomer component supplies the system with the required rubber elasticity and cohesion without requiring any vulcanizing process, while the resin is mainly responsible for the adhesion to the various substrate surfaces. The combination takes place following the state of the art of this technology,

The listed raw materials can be dissolved in a solvent, for example, gasoline, and they can be applied with the support of a pull rake as a high percentage solution on to separation paper or separation film and be dried in a drying tunnel. This material can be slit into rolls. The production is made simpler for the case that the raw material mixture will be kneaded in a hot condition and will be extruded on to separation paper at a temperature that ranges between 120 – 160° C.

The adhesion process and the testing of the adhesive strength takes place following the common techniques of the adhesive industry. It is of advantage with said product to utilize it for the adhesive attachment of all kinds of stiff and solid objects to each other , such as information boards onto display windows of shops, of pictures or mirrors to walls and glass panes, display materials to display stands or scaffolds, but also paper or photographs onto sufficiently stiff support surfaces.

The fact that the thickness of the adhesive film is of high importance for the removal effect is demonstrated by means of the following, simplified consideration. For the case that a certain adhesive film that possesses a thickness of 0.6 mm displays a removal force of 20 N and a rupture force of 50 N, and a film that possesses a thickness of 1.2 mm displays 30 and 100 N, it is possible to create the following table according to the equation: removal force = force for the deformation and force for the peeling:

Thickness (mm)	Deformation (N/25 mm)	Peeling (N/25 mm)	Removal force (N/25 mm)	Rupture force (N/25 mm)
1.2	20	10	30	100
0.6	10	10	20	50
0.3	5	10	15	25
0.15	2.5	10	12.5	12.5

It can be seen from this calculation in principle that the thoughts of the invention apply only to the utilization of films that have a certain minimum thickness, but it will not apply to very thin films with which the removal force approaches the dimensions of the rupture load. In general – with comparable adhesion and cohesion – the adhesive film will rupture during the peeling off process. Because of safety reasons relation of the peeling away force to the rupture load shall be in the range of 1 : 2 to 1 : 3. Higher relation numbers require even thicker films with which the upper limit is determined by means of the economical conditions.

Example

10 kg styrol butadiene block polymer cautchouc (viscosity of a 25 percent solution in toluol: about 4 pa • s),

10 kg resin = hydrolyzed colophonium estered with pentaerhydrite, and

0.2 kg anti oxidants (based on aromatic amine) will be kneaded for two hours

at about 150° C, and extruded at 120 – 160° C to a 0.6 mm thick, self adhesive film, and said film will be covered at one of its sides by means of a separation paper (liner). For the purpose of further experiments the material was slit into 25 mm wide rolls.

Rupture load: 50 N/25 mm

Elongation: more than 1200%

Straight peeling resistance of an aluminum/GFK adhesive connection g (pressed together at 80° C with 10 bar): 1 N/mm²

Pull shearing resistance (binding strength) of an aluminum/aluminum adhesive connection

– Pressed with 10 bar at room temperature: 4.4 N/mm²

– Pressed with 10 bar at 80° C: 5.0 N/mm²

A polymer acrylic sheet attached by means of adhesive film to a sheet made of layered composite material (for an easier removal one allows a few millimeters of the adhesive film to extend out of the sheets in order to be used as a handle), and having the adhesive film pulled away following the central idea of the invention, results in a removal force of: 20 N/25mm, elongation: about 1000% with which a dramatic reduction of the film thickness from 0.6 to 0.2 mm takes place, and following this there is barely any self adhesive characteristic left in the film.

Patent Claims

1. Utilization of an adhesive film to be used for detachable, removable adhesive connections on the basis of
 - a) a thermoplastic cautchouc and
 - b) adhesion enhancing resins, with which the adhesive film
 - c) possesses a high elasticity, and
 - d) a low plasticity, and with which
 - e) the adhesion is lower than the cohesion,
 - f) and with which the adhesive strength mostly disappears upon stretching of the film,
 - g) and with which the relation of the peeling away force to the rupture load is 1:2 or larger, and with which
 - h) an adhesive connection that has been created in such a manner can be separated and removed again by means of pulling the adhesive film into the direction of the plane of said adhesive connection.
2. Utilization of an adhesive film according to claim 1, with which the mass is adjusted to be self adhesive.
3. Utilization of an adhesive film according to claim 1, with which the mass is adjusted to be heat activated.
4. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 3, to be utilized for the adhesive connection of two components to be attached to each other, and with which at least one of two said components has a solid and stiff structure.
5. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 4, that contain anti oxidizers, UV stabilizers, dyes, fillers, and/or other common additives.
6. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 5, that possess a thickness of 0.2 mm to 0.6 mm.
7. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 6, that contain a styrol butadiene block polymer as being the thermo plastic cautchouc, and a colophonium derivative as being the adhesion enhancing resin.
8. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 7, with which the relation of the peeling force to the rupture load is 1 : 2 to 1 : 3.
9. Utilization of an adhesive film according to one of the claims 1 - 8, with which the mixture of the raw materials has been kneaded and extruded under applied heat.

Translated by:
Dietmar Schlei
(612) 736-2057

Patent Claims : DE 33 31 016 C2

1. Use of an adhesive film for detachable, removable adhesive bonds, where the film is based on

- a) a thermoplastic rubber and
- b) tackifying resins, where the adhesive film
- c) possesses a high elasticity, and
- d) a low plasticity, and where
- e) the adhesion is lower than the cohesion,
- f) and where the adhesive strength largely disappears upon stretching the film,
- g) and where the ratio of the removal force to the breaking force is 1 : 2 or

larger,

and where

h) an adhesive bond created in such a manner can be broken by pulling the adhesive film in the direction of the plane of said adhesive bond.

- 2. Use of an adhesive film according to Claim 1, where the adhesive mass is adjusted to be self adhesive.
- 3. Use of an adhesive film according to Claim 1, where the adhesive mass is adjusted to be heat activated adhesive.
- 4. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 3, for the adhesive bonding of two components to each other, where at least one of two said components is stiff.
- 5. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 4, where the adhesive contains anti-oxidants, UV stabilizers, dyes, fillers, and/or other common additives.
- 6. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 5, where the film has a thickness of 0.2 mm to 0.6 mm.
- 7. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 6 where a styrene butadiene block polymer is the thermoplastic rubber, and a colophonium derivative is the tackifying resin.

- 2 -

8. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 7, where the ratio of the removal force to the breaking force is 1 : 2 to 1 : 3.
9. Use of an adhesive film according to one of the Claims 1 - 8, where the mixture of the raw materials has been kneaded and extruded while being heated.